

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10068094 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 03 . 98**

(51) Int. Cl

**C23F 4/00
H01L 21/3065**

(21) Application number: **09157133**

(22) Date of filing: **13 . 06 . 97**

(30) Priority: **13 . 06 . 96 KR 96 9621235
22 . 02 . 97 KR 97 9705467**

(71) Applicant: **SAMSUNG ELECTRON CO LTD**

(72) Inventor: **KIN CHINKO
U SEIICHI**

(54) **ETCHING GASEOUS MIXTURE FOR TRANSITION
METALLIC THIN FILM AND METHOD FOR
ETCHING TRANSITION METALLIC THIN FILM
FORMED BY USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching gaseous mixture for transition metallic films and an etching method using this mixture.

SOLUTION: This gaseous mixture consists of a first gas which is any selected from gaseous halogen, gaseous

halide, gaseous halogen mixture, gaseous halide mixture and a mixture composed of the gaseous halogen and the gaseous halide and a second gas which is any selected from gaseous carbon oxides, gaseous hydrocarbons, gaseous nitrogen oxides and gaseous nitrogen. As a result, the etching gaseous mixture for the transition metallic films forms metal halide having high volatility by reacting with the transition metallic films and is, therefore, capable of forming fine patterns while maintaining high selectivity.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-68094

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 4/00			C 2 3 F 4/00	E
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 L 21/302	J

審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-157133

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月13日

(31) 優先権主張番号 9 6 P 2 1 2 3 5

(32) 優先日 1996年 6月13日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 9 7 P 5 4 6 7

(32) 優先日 1997年 2月22日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 金 鎮 洪

大韓民国大田市儒城區九城洞373- 1 番地

(72) 発明者 禹 誠 一

大韓民国大田市儒城區九城洞373- 1 番地

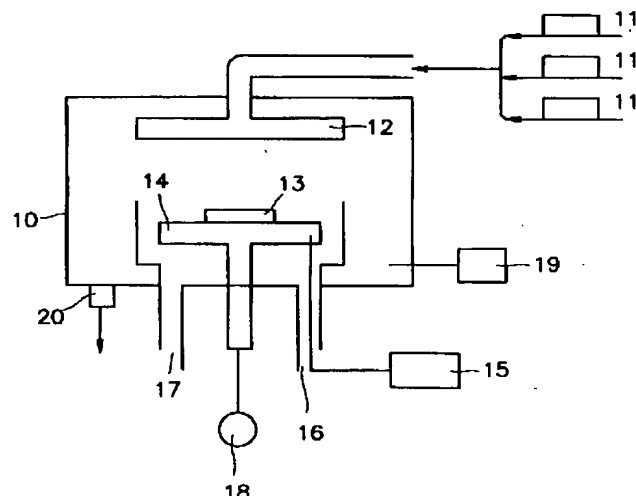
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 遷移金属薄膜用蝕刻ガス混合物およびこれを用いた遷移金属薄膜の蝕刻方法

(57) 【要約】

【課題】 遷移金属薄膜用蝕刻ガス混合物およびこれを用いた蝕刻方法を提供する。

【解決手段】 ハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれかの第1ガスと炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれかの第2ガスとよりなる。これにより遷移金属薄膜蝕刻ガス混合物は遷移金属薄膜と反応して揮発性の強い金属ハロゲン化物を形成するので、高い選択性を保ちながら微細パターンを形成しうる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属薄膜用蝕刻ガス混合物において、
前記蝕刻ガス混合物は、ハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれかの第 1 ガスと、炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれか一つの第 2 ガスと、よりなることを特徴とする蝕刻ガス混合物。

【請求項 2】 前記蝕刻ガス混合物は、遷移金属薄膜を揮発性金属ハロゲン化物に転換させることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 3】 前記揮発性金属ハロゲン化物は、金属カルボニルハロゲン化物、有機金属ハロゲン化物、金属アミンハロゲン化物および金属ニトロソハロゲン化物の中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項 2 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 4】 前記第 1 ガスと第 2 ガスとの混合比は、 $1:0.01$ ないし $1:100$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 5】 前記遷移金属薄膜は、W、Mo、Ru、Fe、Ir、Rh、Pt、Ni、Cu および Au のの中から選択されたいずれかよりなることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 6】 前記遷移金属薄膜は、白金であることを特徴とする請求項 5 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 7】 前記ハロゲンガスは、 Cl_2 、 F_2 、 Br_2 および I_2 のの中から選択されたいずれかであり、ハロゲン化物ガスは、塩化物ガス、フッ化物ガス、臭化物ガスおよびヨウ化物ガスの中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 8】 前記炭素酸化物系ガスは、CO、 CO_2 およびカルボニル化合物の中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 9】 前記炭素水素系ガスは、ベンゼン、シクロペンタジエン、トルエンおよびブタジエンの中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 10】 前記窒素系ガスは、 NH_3 であることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 11】 前記窒素酸化物系ガスは、NO または NO_2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 12】 前記蝕刻ガス混合物は、酸素、窒素、炭化フッ素系、水蒸気および不活性ガスの中から選択されたいずれか一つの第 3 ガスをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の蝕刻ガス混合物。

【請求項 13】 遷移金属薄膜の蝕刻方法において、遷移金属薄膜の形成された半導体基板を反応チャンバ内にローディングする段階と、

前記反応チャンバ内にハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれかの第 1 ガスと炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれか一つの第 2 ガスよりなる蝕刻ガス混合物を注入し、前記遷移金属薄膜と蝕刻ガス混合物が反応して揮発性金属ハロゲン化物を形成させることにより遷移金属薄膜を蝕刻する段階とを具備することを特徴とする遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 14】 前記第 1 ガスと第 2 ガスとの混合比は、 $1:0.01$ ないし $1:100$ であることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 15】 前記第 1 ガスと第 2 ガスとの混合比が、多段階で調整されることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 16】 前記遷移金属薄膜は、W、Mo、Ru、Fe、Ir、Rh、Pt、Ni、Cu および Au のの中から選択されたいずれか一つよりなることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 17】 前記ハロゲンガスは、 Cl_2 、 F_2 、 Br_2 および I_2 のの中から選択されたいずれかであり、ハロゲン化物ガスは、塩化物ガス、フッ化物ガス、臭化物ガスおよびヨウ化物ガスの中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 18】 前記炭素酸化物系ガスは、CO、 CO_2 およびカルボニル化合物の中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 19】 前記炭素水素系ガスは、ベンゼン、シクロペンタジエン、トルエンおよびブタジエンの中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 20】 前記窒素系ガスは、 NH_3 であることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 21】 前記窒素酸化物系ガスは、NO または NO_2 であることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 22】 前記反応チャンバ内の温度は、 0 ないし $500^{\circ}C$ であることを特徴とする請求項 13 に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項 23】 前記遷移金属薄膜の蝕刻段階は、一定の圧力で保たれている前記反応チャンバ内に前記蝕刻ガス混合物を注入する段階と、

反応チャンバ内にプラズマを形成する段階と、

前記プラズマ内で前記蝕刻ガス混合物が活性化される段階と、

前記活性化された蝕刻ガス混合物が前記遷移金属薄膜と反応して揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階と、前記揮発性金属ハロゲン化物が揮発される段階とを具備することを特徴とする請求項13に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項24】 前記反応チャンバ内の圧力は、 1×10^{-4} Torr ないし 100 atm であることを特徴とする請求項23に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項25】 前記半導体基板は、前記反応チャンバ内の電極上にローディングされ、前記電極には高周波電力が印加されて前記蝕刻段階が反応性イオン蝕刻で行われるようにすることを特徴とする請求項23に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項26】 前記反応チャンバの壁面の温度は、前記半導体基板の温度より高く前記揮発性金属ハロゲン化物が揮発しやすくすることを特徴とする請求項23に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項27】 前記蝕刻ガス混合物は、酸素、窒素、炭化フッ素系、水蒸気および不活性ガスの中から選択された少なくとも1つの第3ガスをさらに含むことを特徴とする請求項13に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項28】 遷移金属薄膜の蝕刻方法において、遷移金属薄膜の形成された半導体基板を反応チャンバ内にローディングする段階と、

前記反応チャンバ内にハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれか一つの第1ガスを注入して前記遷移金属薄膜と第1ガスを反応させて金属ハロゲン化物を形成させる段階と、

前記反応チャンバ内に炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれか一つの第2ガスを注入して前記金属ハロゲン化物と第2ガスを反応させて揮発性金属ハロゲン化物を形成させる段階とを具備することを特徴とする遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項29】 前記遷移金属薄膜は、W、Mo、Ru、Fe、Ir、Rh、Pt、Ni、CuおよびAuの中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項30】 前記ハロゲンガスは、 Cl_2 、 F_2 、 Br_2 および I_2 のの中から選択されたいずれか一つであり、ハロゲン化物ガスは、塩化物ガス、フッ化物ガス、臭化物ガスおよびヨウ化物ガスの中から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項31】 前記炭素酸化物系ガスは、 CO 、 CO_2 およびカルボニル化合物の中から選択されたいずれか

一つであることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項32】 前記窒素系ガスは、 NH_3 であることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項33】 前記窒素酸化物系ガスは、 NO または NO_2 であることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

10 【請求項34】 前記金属ハロゲン化物を形成する段階は、

一定の圧力で保たれている前記反応チャンバ内に前記第1ガスを注入する段階と、

前記反応チャンバ内の電極に高周波電力を印加してプラズマを形成する段階と、

前記プラズマ内で前記第1ガスが活性化される段階と、前記活性化された第1ガスが前記遷移金属薄膜と反応して金属ハロゲン化物を形成する段階とを具備することを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

20 【請求項35】 前記反応チャンバ内の圧力は、 1×10^{-4} Torr ないし 100 atm であることを特徴とする請求項34に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項36】 前記揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階は、

前記第1ガスの注入を中断する段階と、

前記反応チャンバ内に第2ガスを注入して前記金属ハロゲン化物と第2ガスを反応させ揮発性金属ハロゲン化物を形成させる段階とを具備することを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

30 【請求項37】 前記第2ガスを注入して前記揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階は、前記反応チャンバ内の電極に高周波電源を印加しないためプラズマを形成しないことにより、前記第2ガスと金属ハロゲン化物の表面反応により進行されることを特徴とする請求項36に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項38】 前記金属ハロゲン化物を形成する段階と揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階は、順次に繰り返して行われることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

40 【請求項39】 前記反応チャンバの壁面の温度は、前記半導体基板の温度より高く前記揮発性金属ハロゲン化物が揮発しやすくすることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項40】 前記反応チャンバ内の温度は、 0 ないし 500°C であることを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項41】 前記第1ガスは、酸素、窒素、炭化フッ素系、水蒸気および不活性ガスの中から選択されたいずれか一つの第3ガスをさらに含むことを特徴とする請求項28に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【請求項４２】 前記第２ガスは、酸素、窒素、炭化フッ素系、水蒸気および不活性ガスの中から選択されたいずれか一つの第３ガスをさらに含むことを特徴とする請求項２８に記載の遷移金属薄膜の蝕刻方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造用ガスおよびこれを用いた製造方法に係り、特に遷移金属薄膜用の蝕刻ガス混合物およびこれを用いた遷移金属薄膜の蝕刻方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】半導体装置の集積度の向上に応じてパターンの微細化も著しくなっている。従って、微細パターンの形成と直接関連された蝕刻工程が非常に重要な工程として台頭されている。また、蝕刻対象物も単結晶シリコン、多結晶シリコン、シリコン酸化膜、アルミニウムなどの従来の材料のみならず半導体デバイスの特性向上などのために遷移金属などで多様化されている。

【０００３】一般に、遷移金属薄膜は、キャパシタの電極材料として広く使用される。遷移金属薄膜は、主に反応性イオン蝕刻（Reactive ion etching）または低圧高密度プラズマ蝕刻（high density plasma etching）により蝕刻される。遷移金属薄膜を反応性イオン蝕刻で蝕刻する場合、蝕刻ガスと遷移金属薄膜とが化学反応して形成された物質、例えば、金属ハロゲン化物は、沸点が高く固状で存在するため加速されたイオンの衝突による物理的な蝕刻が主に発生する。従って、物理的イオンスパッタリングにより取り除かれたエッチング副産物が再びパターンの側壁に蒸着される問題点がある。エッチング副産物がパターンの側壁に再蒸着されるとパターンのプロファイルが不良になる。よって、遷移金属薄膜がキャパシタの電極として使用された場合には絶縁破壊の原因となる。また、パターンが梯形で形成されパターンの精度が劣り微細パターンが形成できなくなる。

【０００４】遷移金属薄膜を低圧高密度プラズマ蝕刻としてパタニングする場合には低圧で工程を進行するため反応ガスと遷移金属とが反応して形成した物質の沸点を低める効果がある。しかし、蝕刻生成物の揮発度を向上させるには限界がある。これにより、蝕刻生成物がパターンの側壁に再蒸着される。従って、臨界寸法（critical dimension）以下の微細パターンの形成が不可能な問題点が依然として残っている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述した問題点を解決するためのものであって、遷移金属薄膜と反応して揮発性の大きな蝕刻生成物を形成しうる遷移金属薄膜用蝕刻ガス混合物を提供するにその目的がある。

【０００６】本発明の他の目的は、低欠陥の遷移金属薄膜の微細パターンを形成しうる遷移金属薄膜の蝕刻方法

を提供するにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための本発明による遷移金属薄膜用蝕刻ガス混合物は、ハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれかの第１ガスと、炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれか一つの第２ガスと、よりなる。蝕刻ガス混合物は、遷移金属薄膜を揮発性金属ハロゲン化物に形成し、揮発性金属ハロゲン化物は、金属カルボニルハロゲン化物、有機金属ハロゲン化物、金属アミンハロゲン化物および金属ニトロソハロゲン化物の中から選択されたいずれかである。この際、前記第１ガスと第２ガスとの混合比は、

１：０．０１ないし１：１００であることが望ましい。

【０００８】本発明の前記の目的を達成するための遷移金属薄膜の蝕刻方法によれば、まず遷移金属薄膜の形成された半導体基板を反応チャンバ内にローディングする。ついで、前記反応チャンバ内にハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれかの第１ガスと炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれか一つの第２ガスよりなる蝕刻ガス混合物を注入し、前記遷移金属薄膜と蝕刻ガス混合物が反応して揮発性金属ハロゲン化物を形成させることにより遷移金属薄膜を蝕刻する。前記第１ガスと第２ガスとの混合比は、１：０．０１ないし１：１００であることが望ましく、前記第１ガスと第２ガスとの混合比は多段階で調整されうる。この際、前記遷移金属薄膜の蝕刻段階は、まず一定の圧力で保たれている前記反応チャンバ内に前記蝕刻ガス混合物を注入した後、反応チャンバ内にプラズマを形成する。ついで、前記プラズマ内で前記蝕刻ガス混合物を活性化させる。引き続き、前記活性化された蝕刻ガス混合物が前記遷移金属薄膜と反応して揮発性金属ハロゲン化物を形成する。最後に、前記揮発性金属ハロゲン化物が揮発させる。前記半導体基板は、前記反応チャンバ内の電極上にローディングされ、前記電極には高周波電力が印加されて前記蝕刻段階が反応性イオン蝕刻で行われることが望ましい。

【０００９】前記他の目的を達成するための本発明による他の遷移金属の蝕刻方法によれば、まず遷移金属薄膜の形成された半導体基板を反応チャンバ内にローディングする。ついで、前記反応チャンバ内にハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれか一つの第１ガスを注入して前記遷移金属薄膜と第１ガスを反応させて金属ハロゲン化物を形成させる。引き続き、前記反応チャン

バ内に炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択されたいずれか一つの第2ガスを注入して前記金属ハロゲン化物と第2ガスを反応させて揮発性金属ハロゲン化物を形成させる。

【0010】前記ハロゲン化物を形成する段階は一定の圧力で保たれている前記反応チャンバ内に前記第1ガスを注入した後、前記反応チャンバ内の電極に高周波電力を印加してプラズマを形成する。ついで、前記プラズマ内で前記第1ガスを活性化させる。最後に、前記活性化された第1ガスと前記遷移金属薄膜とを反応させて金属ハロゲン化物を形成することにより進行される。

【0011】また、前記揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階は、前記第1ガスの注入を中断した後、前記反応チャンバ内に第2ガスを注入して前記金属ハロゲン化物と第2ガスを反応させ揮発性金属ハロゲン化物を形成することにより行われる。そして、前記第2ガスを注入して前記揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階では前記反応チャンバ内の電極に高周波電源を印加しないためプラズマを形成しないことにより、前記第2ガスと金属ハロゲン化物の表面反応により進行されることが望ましい。前記金属ハロゲン化物を形成する段階と揮発性金属ハロゲン化物を形成する段階は、順次に繰り返して行われることが望ましい。

【0012】本発明において、前記遷移金属薄膜は、W、Mo、Ru、Fe、Ir、Rh、Pt、Ni、CuおよびAuの中から選択されたいずれか一つである。前記ハロゲンガスは、Cl₂、F₂、Br₂およびI₂の中から選択されたいずれかであり、ハロゲン化物ガスは、塩化物ガス、フッ化物ガス、臭化物ガスおよびヨウ化物ガスの中から選択されたいずれかを使用する。前記炭素酸化物系ガスは、CO、CO₂およびカルボニル化合物の中から選択されたいずれか一つを用いる。前記炭素水素系ガスは、ベンゼン、シクロペンタジエン、トルエンおよびブタジエンの中から選択されたいずれかであり、前記窒素系ガスは、NH₃であることが望ましい。前記窒素酸化物系ガスは、NOまたはNO₂を用いる。

【0013】前記反応チャンバ内の温度は、0ないし500℃であり、前記反応チャンバの壁面の温度は、前記半導体基板の温度より高く前記揮発性金属ハロゲン化物が揮発されやすくすることが望ましい。そして、前記反応チャンバ内の圧力は、1×10⁻⁴Torrないし100atmであることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面に基づき本発明の望ましい実施例を説明することにより、本発明を詳しく説明する。しかしながら、本発明は、下記の実施例に限定されることなく相異なる多様な形で具現でき、ただ、本実施例などは本発明の説明が完全になるようにし、通常の知識を有する者に発明の範疇を完全に示すこ

とを目的に提供されるものである。

【0015】図1に示されている遷移金属薄膜の蝕刻装置に基づき、本発明による遷移金属蝕刻用ガス混合物を用いた遷移金属薄膜の蝕刻方法を具体的に説明する。

【0016】遷移金属薄膜、例えば、キャパシタの下部電極を形成するための遷移金属薄膜上に、前記遷移金属薄膜を所定のパターンでパタニングするためのマスクパターンが形成されている半導体基板13を、反応チャンバ10内の下部電極14上のホルダー（図示せず）上にローディングする。この際、使用されるマスクパターンは、フォトリソパターン、窒化膜パターンまたは酸化膜パターンのうち何れでも良い。この際、使用される遷移金属薄膜は、6A族、8族、IB族元素のうちいずれか一つとして、W、Mo、Ru、Fe、Ir、Rh、Pt、Ni、CuおよびAuの中から選択されたいずれか一つで形成される。前記遷移金属薄膜の下部には拡散防止層としてTi層およびTiN層を形成することができ、高誘電率強誘電体薄膜層、例えば、BST（Ba、Sr）TiO₃、STO（SrTiO₃）、PZT（PbZr_{1-x}Ti_xO₃）またはPLZT（LaでドーピングされたPZT）層を遷移金属薄膜の上部にさらに具備しうる。

【0017】温度調節手段15と冷却手段16、17により、半導体基板13と反応チャンバ10の温度を0ないし500℃の範囲で調整する。この温度範囲は、従来の乾式蝕刻方法に比べて低温に該当する。温度調節時、反応チャンバ10の壁温は、半導体基板13の温度より高く保つことが望ましい。反応チャンバ10の壁の温度が半導体基板13の温度より低くなり、揮発した蝕刻生成物が再び液化または凝固し、汚染粒子として作用してパターンの側壁に付着する現象を防止するためである。

【0018】そして、圧力センサー19と排気手段20とを用いて、反応チャンバ10内の圧力を1×10⁻⁴Torrないし100atm、望ましくは1×10⁻⁴Torrないし10atm、さらに望ましくは1×10⁻³Torrないし2Torrに調整する。

【0019】次いで、ハロゲンガス、ハロゲン化物ガス、ハロゲンガス混合物、ハロゲン化物ガス混合物およびハロゲンガスとハロゲン化物ガスとの混合物の中から選択されたいずれか一つの第1ガスと炭素酸化物系ガス、炭化水素系ガス、窒素酸化物系ガスおよび窒素系ガスの中から選択された第2ガスが、1:0.01ないし1:100の比率で混合されているガス混合物として、質量流速制御手段（図示せず）に具備されているガス供給器11から、前記反応チャンバ10内に注入される。注入されたガスは、上部電極12に具備されているガス噴射器を通して反応チャンバ10内に分散される。ガス混合物比は、多段階に調整して注入することもできる。電力供給手段18を用いて、下部電極14に高周波電力を印加する。高周波電力は、反応チャンバ10内にプラ

ズマを形成するため印加する。プラズマが形成されると、反応チャンバ10内で蝕刻ガス混合物が活性化される。活性化された蝕刻ガス混合物は、遷移金属薄膜と反応して揮発性金属ハロゲン化物を形成する。また、プラズマ形成用の電力より高い電力を下部電極14に印加すると、反応性イオンエッチングが可能になる。

【0020】第1ガスとして使用されうるハロゲンガスは、 Cl_2 、 F_2 、 Br_2 および I_2 の中から選択されたいずれか一つを、ハロゲン化物ガスとしては、塩化物ガス、フッ化物ガス、臭化物ガスおよびヨウ化物ガスの中から選択されたいずれか一つを使用する。

【0021】そして、第2ガスとして使用されうる炭素酸化物系ガスは CO 、 CO_2 およびカルボニル化合物のうち選択されたいずれか一つを、炭化水素系ガスとしてはベンゼン、シクロペンタジエン、トルエンおよびブタジエンの中から選択されたいずれか一つを、前記窒素系ガスとしては NH_3 を、前記窒素酸化物系ガスとしては NO または NO_2 のうちのいずれかを用いる。

【0022】第2ガスとして炭素酸化物系ガスが使用される場合、遷移金属と反応して生成する揮発性金属ハロゲン化物は金属カルボニルハロゲン化物であり、炭化水素系ガスと反応して生成する揮発性化合物は有機金属ハロゲン化物であり、窒素系ガスと反応して生成する揮発性化合物は金属アミンハロゲン化物であり、窒素酸化物系ガスと反応して生成する揮発性化合物は金属ニトロソハロゲン化物である。これら揮発性金属ハロゲン化物は、すべて沸点が低いので低温下でも揮発可能なため、反応チャンバ内で気化または昇華する。蝕刻工程が完了すると、電力供給手段18を遮断し、排気手段20を用いて反応チャンバ内の蝕刻ガスおよび気化または昇華した揮発性金属ハロゲン化物を排気する。

【0023】蝕刻特性を調節するために、前記第1ガスと第2ガス以外に、酸素、窒素、炭化フッ素系（例えば、 CF_4 ）、水蒸気および不活性ガスの中から選択された少なくともいづれか一つの第3ガスを、ガス供給器11から反応チャンバ10内にさらに注入しても良い。第3ガスは、第1ガスと第2ガスとのガス混合物を反応チャンバ10内において均一に分散させ、遷移金属薄膜と蝕刻ガスとの反応が一定した速度で均一に行われるよ

* うにする効果を有する。

【0024】前述した方法では、第1ガスと第2ガスを、1:0.01ないし1:100の比率で混合し、ガス混合物として注入した。しかしながら、本発明のさらに他の方法に因れば、第1ガスを予め注入して遷移金属を金属ハロゲン化物に転換させた後、第2ガスを注入して前記金属ハロゲン化物を再び揮発性金属ハロゲン化物に転換させることにより蝕刻工程が行える。

【0025】さらに詳しく説明すれば、圧力センサー19と排気手段20により、圧力が $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ないし 100 atm 、望ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ないし 10 atm 、さらに望ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ないし 2 Torr に調整された反応チャンバ10内に、ガス供給器11および上部電極12に具備されているガス噴射器を通して第1ガスを注入する。次いで、電力供給手段18を用いて下部電極14に高周波電力を印加し、反応チャンバ10内にプラズマを形成して第1ガスを活性化させる。活性化された第1ガスは、遷移金属薄膜と反応して金属ハロゲン化物を形成する。次いで、第1ガスの注入を中断し、ガス供給器11を通して第2ガスを反応チャンバ10内に注入する。第2ガス供給時には、電力供給手段18を遮断して下部電極14に高周波電力を印加しなくてもよい。電力を印加しないと、プラズマが形成されないため、第2ガスと金属ハロゲン化物との表面化学反応により揮発性金属ハロゲン化物が形成する。この際、第2ガスの注入後、再び第1ガスおよび第2ガスを注入する段階を順次に繰り返すことにより、遷移金属薄膜を完全に除去しうる。また、前記第1ガス注入および第2ガス注入の段階などは、同一なチャンバ内で行えるだけでなく、マルチチャンバ内で相異なる蝕刻チャンバとして各段階を分離させて行うこともできる。相異なる蝕刻チャンバ内で各ガスを注入する場合には、各蝕刻チャンバの温度、圧力および高周波電源などの工程条件が変えられる。

【0026】各遷移金属と望ましい第1ガスおよび第2ガス、並びに蝕刻温度および蝕刻速度を下記表1に示す。

【0027】

【表1】

遷移金属	第1ガス	第2ガス	蝕刻温度 (1atm, °C)	蝕刻速度 (Å/分)
Ru	フッ化物、塩化物、 臭化物	CO, CO ₂ , NO, NO ₂	0~400	100~3000
Fe	フッ化物、塩化物、 臭化物	CO, CO ₂ , NO	100~300	100~3000
Rh	フッ化物、塩化物	CO, CO ₂ , NO, NO ₂	100~300	100~1000
Ir	フッ化物、塩化物、 臭化物、ヨウ化物	CO, CO ₂ , NO, 水蒸気	150~350	500~2000
Pt	フッ化物、塩化物、 ヨウ化物	CO, CO ₂ , 水蒸気, NO	0~500	100~3000
Ni	塩化物、臭化物、ヨ ウ化物	CO, CO ₂ , 硝酸、 水蒸気	0~300	1000~3000
Cu	塩化物	硝酸	150~250	500~2500
Au	塩化物、臭化物、ヨ ウ化物	NO, NO ₂	200~300	300~1000
Mo	フッ化物、塩化物、 臭化物	CO, CO ₂	100~250	200~1500
W	フッ化物、塩化物、 臭化物、ヨウ化物	CO, CO ₂	0~400	500~3000

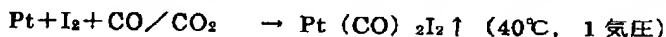
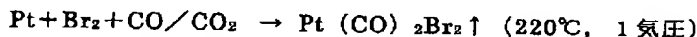
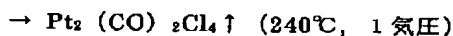
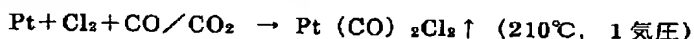
【0028】表1からわかるように、本発明に因れば、0ないし500℃の範囲で蝕刻が進み、蝕刻率（オングストローム／分）が100ないし3000の範囲で非常に高いことがわかる。

【0029】以下、実施例では遷移金属薄膜のうち、Pt薄膜を用いる蝕刻方法に関して説明する。Ptは、キャパシタの電極材料として主に使用される。その理由は、Ptが酸素との低い反応性を示し、かつ、大きな仕事関数を有しているため、漏れ電流密度を減少させ、強誘電体の高誘電率を保ちうる特性を有するからである。

Pt薄膜を、塩素、臭素およびヨウ素の中から選択されたいずれか一つのハロゲンガスとCO、CO₂の炭素酸化物系ガスよりなる本発明の蝕刻ガス混合物と反応させる場合の化学反応式は、次のようである。

【0030】

【化1】

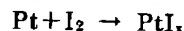
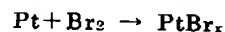
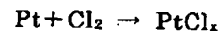


【0031】すなわち、前記反応式により形成された揮発性金属ハロゲン化物は、低温（40~240℃）でも容易に気化または昇華する。

【0032】ガス混合物の代わりにハロゲンガスとカルボニルガスを順次反応させる場合、まず塩素、臭素およびヨウ素の中から選択されたいずれか一つのハロゲンガスとPtを反応させると、次のようなPtハロゲン化物が形成する。このように形成されたPtハロゲン化物は、揮発性がほとんどない。

【0033】

【化2】

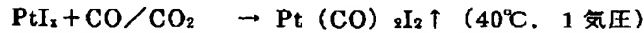
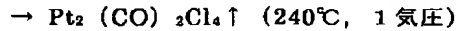
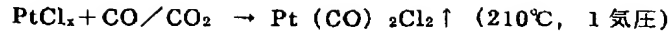


※【0034】しかしながら、前記Ptハロゲン化物にCOまたはCO₂の炭素酸化物系ガスを反応させると、次に示すように揮発性金属カルボニルハロゲン化物が形成する。

【0035】

【化3】

※



【0036】すなわち、蝕刻ガス混合物との反応により形成される結果物と各ガスとを段階別に反応させ形成した結果物は、すべて揮発性の大きな金属カルボニルハロゲン化物など ($\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{I}_2$) であることがわかる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例により本発明を具体的に説明する。

【0038】実施例1

反応チャンバ内の圧力とPt薄膜の蝕刻率および酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比との関係を調べるために、次のように行った。ソース/ドレイン領域が形成された半導体基板上に、層間絶縁膜としてシリコン酸化膜を5000オングストロームの厚さで形成した後、ソース領域を露出させるコンタクトホールを形成した。次いで、前記コンタクトホールをPtで充填し、シリコン酸化膜上に3000オングストロームの厚さのPt薄膜を蒸着し、Pt薄膜を所定のパターンに形成するためのフォトリソパターンを蒸着した後、半導体基板を図1に示された反応チャンバ10内の下部電極14上のホルダーにローディングした。引き続き、温度調節手段15と冷却手段16、17により、温度を250℃に調節した。次いで、 Cl_2 とCOとのガス混合物を反応チャンバに注入した。この際、 Cl_2 とCOとの混合率が1:2.3のガス混合物を使用した。圧力センサー19および排気手段20により圧力を200ないし500mTorrに変化させながら、各圧力別にPt薄膜の蝕刻率と酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比を測定した。

【0039】図2にはPt薄膜の蝕刻率が、図3には酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比が示されている。図2を参照すれば、圧力が増加するほどPt薄膜の蝕刻率が減少することがわかる。図3を参照すれば、圧力が増加するほど酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比が増加することがわかる。蝕刻率に比べて蝕刻選択比の変化量が大きいことに基づき、圧力の増加により酸化膜の蝕刻速度がPt薄膜の蝕刻速度より速く減少することがわかる。

【0040】実施例2

適正ガス混合物の比率を調べるために、実施例1の他の条件は同一にし、反応チャンバの圧力を300mTorrに設定して、 Cl_2 :COの比率を1:0.005、1:0.01、1:10、1:100、1:150および1:200と各々変えて各反応チャンバ内に注入し

た。蝕刻終了点検出器を用いてPtの蝕刻を直接検出した。

【0041】実施例2の結果、混合率が1:0.005および1:150の場合にPtの蝕刻が完全に行われなかった。1:0.005の場合にはCOの比率が低すぎてハロゲン化物が完全にカルボニル化合物に転換されなく、1:150の場合にはハロゲンガスの比率が低すぎて揮発性化合物に転換されうる十分なハロゲン化物が形成されないため、遷移金属薄膜が完全に蝕刻されなかったことがわかる。

【0042】したがって、 Cl_2 :COの比率は1:0.01ないし1:100が望ましいことがわかる。

【0043】実施例3

蝕刻速度が最大となるガス混合物の比率を調べるために、実施例2と他の条件は同一にし、 Cl_2 :CO($\text{Cl}_2\%$)の比率を1:0.43(70%)、1:1(50%)、1:1.5(40%)、1:2.3(30%)および1:4(20%)として各々変えてPt薄膜を蝕刻した。

【0044】実施例3における Cl_2 ガスの比率とPt薄膜の蝕刻率と酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比の変化関係を、それぞれ図4および図5に示した。図4から、 Cl_2 ガスの比率が増加するほどPt薄膜の蝕刻率が減少することがわかる。逆に、図5に示されたように、選択比は Cl_2 ガスの比率が増加するほど酸化膜に対する選択比が増加することがわかる。したがって、工程進行上蝕刻率および選択比のうちどれが重要な要素かを判断して、条件に応じて、 Cl_2 とCOの比率を適切に調節できた。

【0045】実施例4

今度は反応速度と蝕刻速度との関係を調べるために、実施例2と他の条件は同一にし、反応チャンバ内の温度を50ないし350℃に変えた。また、 Cl_2 :COの比率を1:1および1:2.3に変えて実施した。

【0046】図6にはPt薄膜の蝕刻率の変化を、図7には酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比の変化を示した。各図において、□は Cl_2 :COの比率が1:1

(Cl_2 含量50%)の場合の結果を、○は Cl_2 :COの比率が1:2.3(Cl_2 含量30%)の場合の結果を示した。図6を参照すれば、 Cl_2 ガスの比率に関係なく、温度が上昇するほどPt薄膜の蝕刻率が増加することがわかる。図7によれば、 Cl_2 ガスの比率が30%と小さい場合(○)には温度が増加するほど酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比が増加する反面、 Cl_2

10

20

30

40

50

ガスの比率が50%と大きい場合(□)には温度が増加するほど蝕刻選択比がむしろ減少する傾向を示した。

【0047】したがって、実施例1ないし実施例4を参照すれば、蝕刻装置の温度、圧力および蝕刻ガスの混合比率を適切に調節することにより、Pt薄膜を所望のパターンに形成しうることがわかる。

【0048】実施例5

今度はPtカルボニル塩化物が揮発し始める温度を調べるために、実施例4と他の条件は同一にし、反応チャンパ内の温度を各々200℃、210℃、215℃、220℃、225℃および230℃に細分化した後、C1₂:COの比率が1:2の蝕刻ガス混合物を使用して実験した。

【0049】実施例5による蝕刻温度と蝕刻率との関係を図8に示した。図8に示されるように、210℃から220℃の間で急激な蝕刻率の変化が示されるのを見ると、Ptカルボニル塩化物は約210℃で揮発することがわかる。すなわち、本発明によれば、従来の蝕刻工程で使用した高温条件に比べて、非常に低い210℃の低温でも蝕刻が充分に行われうることがわかる。低温でも蝕刻工程ができるため、高温では不安定であるが、低温では安定して工程の容易なフォトリソをマスクパターンとして用いる工程上の長所を有することになった。

【0050】実施例6

本発明による蝕刻工程により、遷移金属薄膜、例えば、Pt薄膜がすべて揮発され完全に除去されるかを測るために、実施例1と同一にPt薄膜を形成した後、蝕刻前にX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: 以下、「XPS」と称する)で表面組成を分析し、その後、反応温度を210℃に、反応圧力を大気圧に、C1₂:COの比率が1:2の蝕刻ガス混合物を使用して蝕刻工程を進行しながら蝕刻中の表面組成をXPSで分析し、さらに、反応完了後の表面組成をXPSで各々分析した。

*【0051】その結果が図9に示されている。図9からわかるように、実施例6によれば、Pt成分が完全に除去されてシリコン酸化膜の表面が露出することがわかる。

【0052】

【発明の効果】前述したように、本発明によれば、遷移金属薄膜と蝕刻ガスとの反応により揮発性の強い金属ハロゲン化物が形成される。このような揮発性金属ハロゲン化物は気化または昇華し易いため、遷移金属薄膜パターンに再蒸着しない。したがって、高い蝕刻速度で良好なプロファイルの微細パターンを形成しうる。また、化学的反応により蝕刻が行われるため、マスクまたは下部物質に対して高い選択性を示しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる蝕刻装置の概略図である。

【図2】圧力とPt薄膜の蝕刻率との関係を示すグラフである。

【図3】圧力と酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比間の関係を示すグラフである。

【図4】蝕刻ガス混合物の混合比とPt薄膜の蝕刻率との関係を示すグラフである。

【図5】蝕刻ガス混合物の混合比と酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比との関係を示すグラフである。

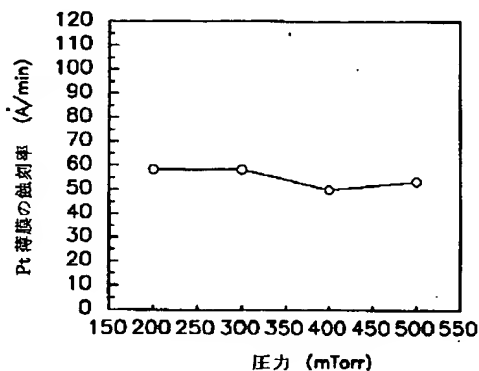
【図6】反応温度とPt薄膜の蝕刻率との関係を示すグラフである。

【図7】反応温度と酸化膜に対するPt薄膜の蝕刻選択比との関係を示すグラフである。

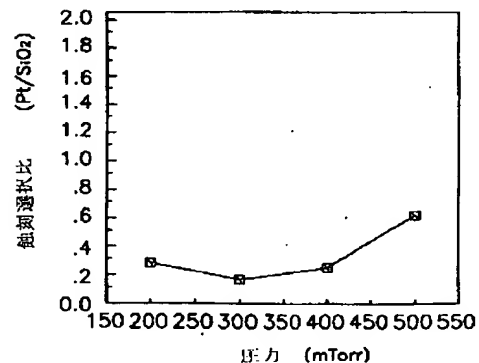
【図8】Ptカルボニル塩化物の揮発温度を測るため反応温度とPt薄膜の蝕刻率との関係を測定した結果を示すグラフである。

【図9】蝕刻前、蝕刻中および蝕刻後のそれぞれに対するX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy)の分析結果を示すグラフである。

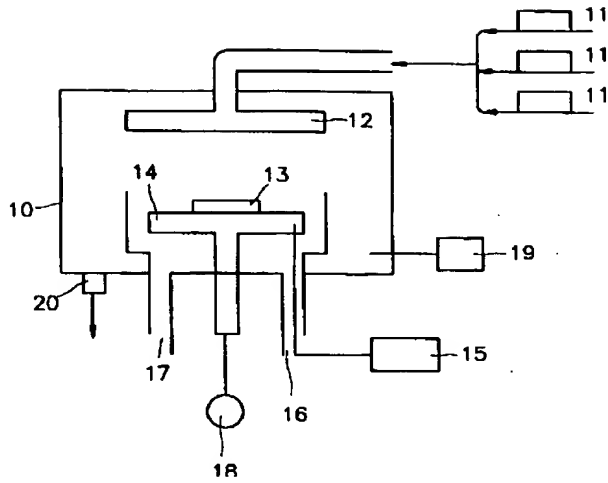
【図2】



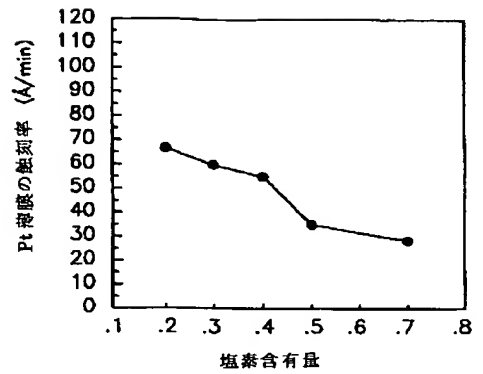
【図3】



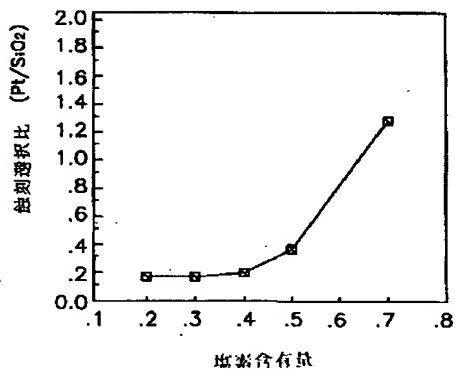
【図1】



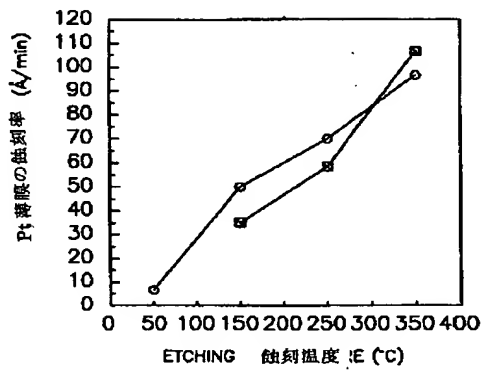
【図4】



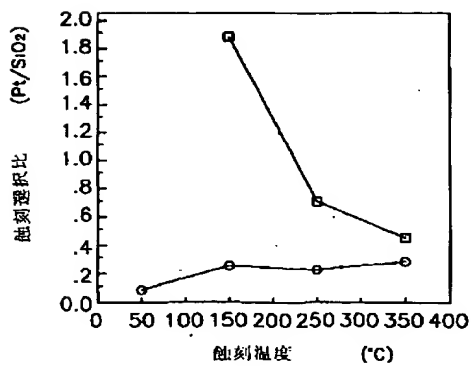
【図5】



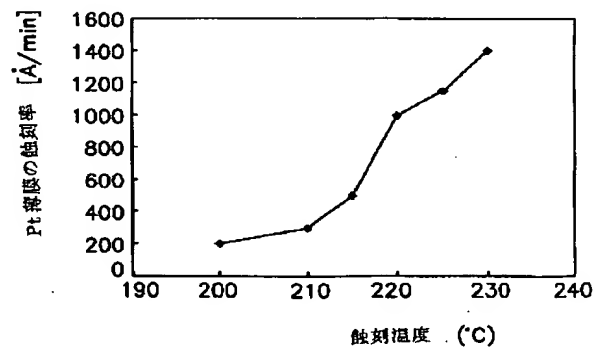
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

